

51

Int. Cl.:

C 23 b, 5/32

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.:

48 a, 5/32

Behördeneigentum

10

11

21

22

43

Offenlegungsschrift 2 261 782

Aktenzeichen: P. 22. 61 782.9

Anmeldetag: 16. Dezember 1972

Offenlegungstag: 20. Juni 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: —

33

Land: —

31

Aktenzeichen: —

54

Bezeichnung:

Galvanische Abscheidung einer Chrom-Nickel-Eisen-Legierung

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder:

Battelle-Institut e.V., 6000 Frankfurt

Vertreter gem. § 16 PatG: —

72

Als Erfinder benannt:

Binder, Horst, Dipl.-Chem. Dr., 6361 Petterweil;
Knödler, Reinhard, Dipl.-Phys. Dr., 6238 Hofheim; Köhling, Alfons,
6231 Niederhöchstadt

DT 2 261 782

2261782

BATTELLE - INSTITUT E.V., FRANKFURT/MAIN

=====

Galvanische Abscheidung einer Chrom-Nickel-
Eisen-Legierung

=====

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung einer galvanisch abgeschiedenen Schicht aus einer Chrom-Nickel-Eisen-Legierung.

Galvanisch abgeschiedene Chromschichten sind korrosionsbeständig und zudem dekorativ und werden deshalb insbesondere zum Schutz von billigen Gebrauchsmetallen verwendet. Für

409825/0975

viele Anwendungszwecke ist jedoch die Sprödigkeit dieser Chromüberzüge von Nachteil. Beispielsweise kann bei verchromten Autostoßstangen Steinschlag zu Aufbrüchen der Schicht und damit zu Korrosion des Grundmetalls führen.

Aus diesem Grund besteht großes Interesse an einem Überzug, der die guten Eigenschaften des Chromüberzugs und die eines duktilen Materials vereinigt. Dies ist der Fall bei verschiedenen rostfreien Chromnickelstählen, vor allem solchen mit austenitischer Struktur, jedoch sind sie in massiver Form für viele Anwendungszwecke zu teuer.

Es wurde nun gefunden, einen solchen Stahl galvanisch auf preiswerten Grundmetallen abzuscheiden und damit alle Vorzüge des rostfreien Stahls zu nutzen.

Von den Chromnickelstählen sind besonders die austenitischen, d.h. die mit kubisch-flächenzentrierter Struktur und einem Chromgehalt über 12% sehr korrosionsbeständig und zugleich duktil.

Es sind bereits verschiedentlich Angaben über eine galvanische Abscheidung einer Legierung der Zusammensetzung Fe:Cr:Ni wie etwa 78:18:8 gemacht worden, die aufgrund der Zusammensetzung austenitisch sein müßte. (C.M. Chisholm, R.J. Carnegie, Plating 59 (1972), 28). Offenbar haben diese Schichten aber

eine raumzentrierte Struktur, die nicht die günstigen Eigenschaften aufweist. Einige der Arbeiten beschränken sich nämlich nur auf Angaben über die Abscheidung einer solchen Legierung, ohne die Struktur des Niederschlags zu berücksichtigen. Anderen Arbeiten ist zu entnehmen, daß durch Tempern eines galvanischen Niederschlags mit kubisch-raumzentrierter Struktur bei 1100°C die Struktur des erwünschten austenitischen Chromnickelstahls erhalten werden kann. Die direkte Abscheidung einer Schicht mit austenitischer Struktur wird jedoch in keiner der Arbeiten beschrieben.

Die Aufgabe der Erfindung ist daher, eine korrosionsbeständige Legierung Fe/Cr/Ni mit austenitischer Struktur direkt bei Normaltemperatur galvanisch abzuscheiden.

Wie das Phasendiagramm von Fe-Ni-Legierungen zeigt, liegt in diesem Zweistoffsystem bei mehr als etwa 30% Nickel und Raumtemperatur die austenitische Phase vor. Eine Schicht dieser Zusammensetzung und Struktur kann auch galvanisch erzeugt werden. Gelingt es nun, in einer solchen Schicht einen Teil der Nickelatome durch die die Passivierung bewirkenden Chromatome zu ersetzen und dabei die Struktur beizubehalten, so entsteht direkt ein austenitischer Edelstahl. Es müssen somit Bedingungen geschaffen werden, unter denen eine schichtweise Kristallisation der kubisch-flächenzentrierten,

austenitischen Phase möglich wird.

Diesem Prinzip, das im folgenden dargelegt wird, liegt das erfindungsgemäße Verfahren zugrunde.

Aus einer Lösung, die Fe-, Ni- und Cr-Ionen enthält, können bei bestimmten Stromdichten einige Atomlagen einer austenitischen Fe-Ni-Schicht galvanisch abgeschieden werden. Bei bestimmten anderen Potential- oder Stromwerten kann anschließend anodisch Nickel herausgelöst und überraschenderweise danach bei anderen Werten kathodisch fast ausschließlich Chrom abgeschieden werden. Dieser Aus- und Einbau des Nickels bzw. Chroms muß so schnell erfolgen, daß die austenitische Struktur erhalten bleibt und gleichzeitig die Zusammensetzung eines 18/8-Stahles entsteht. Das Abscheiden der Fe-Ni-Legierung und das anschließende Ersetzen von Nickel durch Chrom werden mit Hilfe der Potential- oder Stromsequenz solange periodisch wiederholt, bis die gewünschte Schichtdicke erzeugt ist.

Durch Zusätze von in der Galvanotechnik gebräuchlichen Additiven unter anderem für eine Glanzbildung und eine Erhöhung des Streuvermögens kann die Qualität der Niederschläge noch verbessert werden.

Beispiel:

Als besonders vorteilhaft erwies sich folgende Zusammensetzung des wässrigen Elektrolyten:

$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	170 g/l
$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$:	15 g/l
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:	35 g/l
AlCl_3 wasserfrei	:	130 g/l
Natriumcitrat	:	60 g/l

Die Abscheidungszone war durch eine Fritte (G4) in Anoden- und Kathodenraum abgeteilt. Als Unterlage diente ein entfettetes Kupferblech, als Gegenelektrode ein Kohlestab.

Zunächst wurde 1 sec lang kathodisch eine Stromdichte von 3 mA/cm^2 angelegt. Danach folgten Stromimpulse mit einer Frequenz von 10 msec für eine Zeit von 0,1 sec. Die Amplitude hatte dabei abwechselnd anodische und kathodische Richtung. Anodisch betrug die Stromdichte 20 mA/cm^2 , kathodisch 200 mA/cm^2 .

Dieses Programm wurde so lange wiederholt, bis eine Schichtdicke von etwa $1 \mu\text{m}$ erreicht war. Nach dem Ablösen der Schicht konnte röntgenographisch eine austenitische Struktur nachgewiesen werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur galvanischen Abscheidung einer Schicht, bestehend aus einer austenitischen Chrom-Nickel-Eisen-Legierung mit den Eigenschaften eines korrosionsbeständigen Stahls, abgeschieden aus einer Lösung, die Chrom-, Eisen- und Nickelionen enthält, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung eine definierte Folge von Strom- oder Spannungsimpulsen verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Stromfolge aus einem langen Impuls mit kleinem kathodischen Strom, gefolgt von kurzen hohen Impulsen wechselnden Vorzeichens und Wiederholungen dieser Vorgänge besteht.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Bad zur Verbesserung der Qualität der Niederschläge Glanzbildner und das Streuvermögen erhöhende Stoffe zugefügt werden.

This Page Blank (uspto)